

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 1 0 5 9 5 5

(43) 公開日 平成 7 年 (1 9 9 5) 4 月 2 1 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01M 4/88		C		
C25B 11/12				
H01M 4/02		A		
4/04		A		
4/66		A		
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平 5 - 2 4 6 9 7 3

(22) 出願日 平成 5 年 (1 9 9 3) 1 0 月 1 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 6 0 3 5

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 1 9 号

(72) 発明者 米山 弘明

広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイ
ヨン株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 電極基材及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 電極の厚み方向の電導性及び耐熱酸化性に優れた電極基材及びその製造方法を提供する。

【構成】 炭素繊維又は黒鉛繊維-炭素複合材料からなる電極基材であり、電極基材中の炭素繊維又は黒鉛繊維のみ、或いはマトリックス炭素の両方に、ホウ素に換算して 0 . 0 1 ~ 5 . 0 w t % のホウ素及びホウ素化合物の少なくとも 1 種を含有する電極基材。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素繊維又は黒鉛繊維－炭素複合材料からなる電極基材であり、電極基材中の炭素繊維又は黒鉛繊維のみ、或いはマトリックス炭素の両方に、ホウ素に換算して 0. 0 1 ～ 5. 0 w t % のホウ素及びホウ素化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする電極基材。

【請求項 2】 ホウ素を含有する炭素繊維又は黒鉛繊維の短繊維と、ホウ素及びホウ素化合物と、熱硬化樹脂及び細孔調節剤、並びに必要に応じて水又は有機溶媒とを混練りし、金型を用いて所定形状に成型し、脱溶剤後、加圧加熱硬化し、更に不活性雰囲気中で 1 0 0 0 ℃ 以上の温度で熱処理することを特徴とする電極基材の製造方法。

【請求項 3】 炭素繊維又は黒鉛繊維の短繊維からなるシート状物を、ホウ素及びホウ素化合物を含有する熱硬化性樹脂溶液中に含浸し、脱溶剤後、所定の厚さに積層し熱硬化させ、更に不活性雰囲気中で 1 0 0 0 ℃ 以上の温度で熱処理することを特徴とする電極基材の製造方法。

【請求項 4】 耐炎繊維からなるシート状物に、ホウ素及びホウ素化合物を含浸させ、更に不活性雰囲気中で 1 0 0 0 ℃ 以上の温度で熱処理することを特徴とする電極基材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明はナトリウム－硫黄型等の二次電池や磷酸型等の燃料電池又は有機化合物の電気分解、電気分解による合成、酸化、還元反応等の電気分解槽等に幅広く用いられる電極基材及びその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 近年、新型二次電池を用いて夜間等の余剰電力を貯蔵し、それを昼間の需要増大時に対応しようとする、電気需要の平準化の試みや、新規エネルギー開拓の一貫として、燃料電池の開発が進み何れも実証テストの段階にきている。これら何れの電池の電極基材には高温特性、電気伝導性、耐薬品性、耐熱酸化性に優れる等の理由で炭素繊維が利用されているが、炭素繊維の電導性は確かに繊維軸方向には優れるが断面方向には必ずしも高くはない。しかも強度との関係で繊維長を長くすると得られる成型物は面方向に配列しやすく、電極基材の厚み方向の電導性は劣るものであった。一方電力貯蔵用二次電池、及び発電用燃料電池の作動温度は 2 0 0 ～ 4 0 0 ℃ と高く電解質等との耐熱酸化性等も不十分であった。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は従来の電極基材の問題点を解消し、電極の厚み方向の電導性及び耐熱酸化性に優れた電極基材及びその製造方法の提供を課題

とするものである。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記課題を解決するために以下の手段をとる。すなわち、本発明の第 1 の要旨は、炭素繊維又は黒鉛繊維－炭素複合材料からなる電極基材であり、電極基材中の炭素繊維又は黒鉛繊維のみ、或いはマトリックス炭素の両方に、ホウ素に換算して 0. 0 1 ～ 5. 0 w t % のホウ素及びホウ素化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする電極基材にあり、

【 0 0 0 5 】 第 2 の要旨は、ホウ素を含有する炭素繊維又は黒鉛繊維の短繊維と、ホウ素及びホウ素化合物と、熱硬化樹脂及び細孔調節剤、並びに必要に応じて水又は有機溶媒とを混練りし、金型を用いて所定形状に成型し、脱溶剤後、加圧加熱硬化し、更に不活性雰囲気中で 1 0 0 0 ℃ 以上の温度で熱処理することを特徴とする電極基材の製造方法にあり、

【 0 0 0 6 】 第 3 の要旨は、炭素繊維又は黒鉛繊維の短繊維からなるシート状物を、ホウ素及びホウ素化合物を含有する熱硬化性樹脂溶液中に含浸し、脱溶剤後、所定の厚さに積層し熱硬化させ、更に不活性雰囲気中で 1 0 0 0 ℃ 以上の温度で熱処理することを特徴とする電極基材の製造方法にあり、

【 0 0 0 7 】 更に第 4 の要旨は、耐炎繊維からなるシート状物に、ホウ素及びホウ素化合物を含浸させ、更に不活性雰囲気中で 1 0 0 0 ℃ 以上の温度で熱処理することを特徴とする電極基材の製造方法にある。

【 0 0 0 8 】 本発明で用いるホウ素及びホウ素化合物はホウ素を含んでいれば特に限定されず、フッ化ホウ素、ヨウ化ホウ素、酸化ホウ素、ペンタボラン、デカボラン、オルトホウ酸、トリメチルホウ素、トリエチルホウ素、トリフェニルホウ素等の有機溶剤可溶化合物等が挙げられる。電極には酸化ホウ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素の形で含有する。本発明で含有させるホウ素及び／又はホウ素化合物の量は、ホウ素に換算して、0. 0 1 ～ 5. 0 w t % である。

【 0 0 0 9 】 0. 0 1 w t % 未満の場合目的とする効果を達成させることが困難であり、5. 0 w t % を越えて含有させても効果は飽和し、得られる製品は粗剛となり好ましくない。

【 0 0 1 0 】 本発明で用いる熱硬化性樹脂は常温において粘着性或いは流動性を示す物で、フェノール樹脂、フuran樹脂等が好ましく用いられる。フェノール樹脂としては、アルカリ触媒存在下にフェノール類とアルデヒド類の反応によって得られるレゾールタイプフェノール樹脂を用いることが出来る。又レゾールタイプの流動性フェノール樹脂に、公知の方法によって酸性触媒下にフェノール類とアルデヒド類の反応によって生成する固体の、熱融着性を示すリポラックタイプのフェノール樹脂を溶解混入させることも出来るが、この場合は硬化材、

例えばヘキサメチレンジアミンを含有した、自己架橋タイプのものが好ましい。

【0011】フェノール類としては、例えばフェノール、レゾルシン、クレゾール、キシロール等が用いられる、アルデヒド類としては、例えばホルマリン、パラホルムアルデヒド、フルフラール等が用いられる。又これらを混合物としても用いることができる。これらのフェノール樹脂として市販品を利用することも可能である。

【0012】フラン樹脂としては、フラン樹脂初期縮合物を用いる。又、フラン樹脂としてはフルフリルアルコール縮合物、フルフリルアルコール-フルフラール共縮合物を用いられる、この場合フルフリルアルコール、或いはフルフリルアルコール-フルフラール混合物に酸性触媒を添加し、加熱して適度の粘度にした後、冷却して用いるとよい。又これら初期縮合物から揮発あるいは中和等の手段で常温で触媒活性を消去させて用いることも出来る。

【0013】次に本発明の第2の要旨に係わる電極基材の製造方法について説明する。先ずホウ素を含有する炭素繊維又は黒鉛繊維を短繊維（好ましくは繊維長0.01~10.0mm）とし、所定量のホウ素及びホウ素化合物と所定量の熱硬化性樹脂及び細孔調節材として（好ましくは粒子径200~20 μ m）有機系高分子を混合して混練りする。この際混練りの流動性を高めるために有機溶剤または水を加えてもよい。混練り物を所定形状の電極を得るため金型中に流し込み、脱溶剤し、加圧化で加熱硬化する。更に不活性雰囲気中で1000℃以上、好ましくは2000℃以上の温度で焼成することにより本発明の電極基材を製造することができる。

【0014】この製造方法では炭素繊維又は黒鉛繊維の繊維長に応じて混合比を選定する必要がある。繊維長が長くなるに従って繊維集合体の嵩密度が大きくなり、繊維濃度を上げるのが困難となる。繊維長が短いと嵩密度が小さく混練り時の炭素繊維濃度を上げることが出来るが、得られる電極の嵩密度も大きくなり空隙が小さく、強度も低下する傾向にある。繊維長が長いと嵩密度が大きくなりすぎ強度も低下する。従って繊維長の異なるものを適度の混合比で混合することが好ましい。適度の多孔質構造と強度特性を満足するための望ましい炭素繊維又は黒鉛繊維の混合比率は繊維長0.1mm以下で40~20部、繊維長0.1~2.0mmで30~10部、繊維長3.0mm以上で10~1部の範囲が好ましい。

【0015】細孔調節剤としては、粒子径200~200 μ mの有機系高分子が好適に用いられる。細孔調節剤の粒子径が200 μ mより大きくなると、空隙率が增大すると共に、曲げ強度が低下の傾向を示す。粒子径が20 μ mより小さくなるとガス透過性が減少する。細孔調節剤の有機系高分子としては、加熱により解重合を生じる

有機系高分子が好ましい、これらの代表例としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル系単量体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート等のメタクリレート系単量体の単独重合体、もしくはこれらの単量体単位を51モル%以上と他の共重合可能な単量体49モル%以下とからなる共重合体等が挙げられる。特にスチレン系重合体、メチルメタクリレート系重合体が好ましい。ここで共重合可能な他の単量体の例としてはメチルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート等のアクリレート系単量体及びアクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。

【0016】細孔調節材の重合度は特に制限はないが、適度の粒径の粉体又はフレーク状を得るためには比粘度で0.1~0.4好ましくは0.2~0.3の範囲がよい。細孔調節材の混合比率は15~85wt%の範囲が好ましい。混合比率が15wt%未満の場合、空隙率が小さくなり燃料電池の場合は燃料ガスの透過が少なくなる。混合比率が85wt%を越えると空隙率が大きくなり電極の強度が低下するので好ましくない。

【0017】ホウ素を含有する炭素繊維又は黒鉛繊維、ホウ素及びホウ素化合物、熱硬化性樹脂、細孔調節材、及び流動性を増すために必要に応じて用いるメタノール、エタノール、アセトン及びメチルエチルケトン等の有機溶剤の何れか又は混合溶剤を均一に混練りした混練り液は、片面リブ形状又は両面リブ形状金型に流し込むか、或いは流展して、平板状に賦形する。脱溶媒は、熱硬化性樹脂の硬化温度以下、好ましくはフェノールの場合温度70℃以下、フラン樹脂の場合温度60℃以下の常圧或いは減圧下で行うことが出来る。

【0018】次いで行う加圧加熱硬化は、圧力3~200kg/cm²好ましくは5~100kg/cm²で、温度80~300℃好ましくは、フェノール樹脂の場合80~200℃、フラン樹脂の場合70~160℃で行うが、加熱時間は通常10分~10時間である。その後不活性雰囲気中で温度1000℃、好ましくは2000℃で熱処理することにより、本発明の目的とする電極基材を製造することが出来る。

【0019】次いで本発明の第3の要旨に係わる電極基材の製造方法について説明する。この製造方法は、炭素繊維又は黒鉛繊維の短繊維（好ましくは繊維長0.1~30mm）からなるシート状物（シート、ペーパー、フェルト、織物、編物等）を、熱硬化性樹脂、例えばフェノール樹脂20~40wt%のメタノール溶液中にホウ素化合物をホウ素の量で0.01~0.5wt%混合した樹脂浸液中含浸させた後、所定の含有量に絞り、低温の真空下で脱溶剤し、この半硬化状態の炭素繊維製品を所望の枚数積層して、温度170℃以上、圧力5kg/cm²以上で加圧加熱硬化し、マトリックス樹脂を完全に硬化させた後、非酸化性雰囲気中で温度1000℃

以上で焼成する熱処理する方法である。

【0020】添加するホウ素化合物の濃度はホウ素に換算して0.01~0.5wt%である。炭素繊維製品へのホウ素の含有量は、含浸液中のホウ素濃度と絞ったあとの含浸量によって管理される。凡その含浸量は300~1200%の範囲が好ましい。絞り率は以下の式で定義する。

含浸量 = (樹脂含浸重量 / 炭素繊維シート状物重量) 100

即ちホウ素化合物濃度が低く、絞り量が小さいと含有量が少なくなり、本発明の効果が不十分となる。又濃度が高く、絞り量が多いと含有量は多くなるが効果は5.0wt%で飽和するので無駄となり好ましくない。

【0021】フェノール樹脂の濃度も焼成して得られる電極の空隙率に影響を与える。即ち樹脂濃度が20wt%未満と低いと空隙率が多くなり、強度特性が低くなる。樹脂濃度が40wt%以上と高いと強度特性は向上するが、空隙率が小さくなり、燃料の透過性が低下するので好ましくない。好ましいフェノール樹脂濃度は20~40wt%である。

【0022】脱溶媒は半硬化状態になるまで減圧下70℃以下の低温で行う。樹脂含浸後の炭素繊維シート状物は所定の厚みになるように何枚か積層し、圧力5~30kg/cm²、温度120~200℃、の範囲でホットプレス成型し、樹脂を硬化させる。次いで窒素ガス等の不活性ガス中で1000℃以上の温度で熱処理される。この熱処理により、前に含浸したフェノール樹脂は炭化され炭素となると同時に炭素繊維表面にガラス状物が生成する、更に必要に応じて2000℃以上の高温で熱処理することにより本発明の電導性、耐熱酸化性に優れ、燃料電池用電極基材が製造される。

【0023】次に本発明の第4の要旨に係わる製造方法について説明する。この方法は、繊維長3.0mm以上の短繊維又は連続長繊維の耐炎繊維からなるシート状物を、ホウ素及びホウ素化合物のアルコール溶液中に含浸させ、所定量に絞った後乾燥させ、その後不活性ガス雰囲気中で1000℃以上の温度で熱処理する方法である。

【0024】尚、耐炎繊維の状態で樹脂含浸し1000℃以上の温度で熱処理すると繊維とマトリックス樹脂との熱収縮差が大き過ぎるためか、接着性が低下し、もろい製品となるため好ましくない。必要に応じてさらに樹脂含浸を施した後、ホットプレスを用いて熱硬化し、再び不活性ガス雰囲気中1000℃以上の温度で熱処理することにより燃料電池用として優れた電極基材を製造することができる。

【0025】

【実施例】以下、本発明について実施例により更に詳細に説明する。電極基材の「空気透過度」はJIS P 8117 に準じて行った。「厚さ方向の比抵抗」は試料

を銅板にはさみ電流を流したときの抵抗値を測定し次式より求めた。

比抵抗値(Ωcm) = 測定抵抗値(Ω) × 試料面積(cm²) ÷ 試料厚み(cm)

「曲げ強度」の測定はスパン(L)と厚さ(t)の比は32を標準とし、3点曲げ法により測定した。耐熱酸化性の尺度としては、空気雰囲気の高温炉中に30分間滞在させ、重量が半減する温度を「重量半減温度」として示した。「電極基材中のホウ素含有量wt%」は以下の方法で測定した。試料50mgと炭酸ナトリウム1gを白金ルツボ中で、ゆるやかに加熱して融解した後、蒸留水に溶解し、全体を50mlにして、日本ジャーレルアッシュ社製ICP発光分析装置(ICP-575MK-2)を用いて分析波長249.773nm出力1.6KWでホウ素含有量を測定した。

【0026】(実施例1) 特開平4-57926号法で開示された黒鉛繊維よりなる、平均長さ160μmのミルド繊維及び長さ6mmのチョップド繊維を8:2の割合で混合したものを5重量部、細孔調節剤として粒子径60μmのメチルメタクリレート(4重量部、及びフェノール樹脂25重量部、オルトホウ酸1重量部とを混練りし、平板状金型に流展し真空乾燥器中で脱溶剤した。脱溶剤後、プレス成型機を用いてプレス圧力5kg/cm²、温度170℃、時間1Hrで加熱硬化させた。次いで炭素繊維等が混入したフェノール樹脂中間素材を、窒素雰囲気中で昇温速度10℃/minで2000℃迄昇温させ、さらに2000℃で1時間焼成し電極基材を得た。得られた電極基材中のホウ素含有量は3.4wt%であった。電極基材の厚みは0.5mm、炭素量は53%、空孔量は約70%、曲げ強度は200kg/cm²、空気透過係数は500cc・mm/Hr・cm²・mmAq. 比抵抗値は0.05Ωcm、重量半減温度は900℃であり、りん酸型燃料電池用電極基材として優れたものであった。

【0027】(比較例1) 炭素繊維として弾性率24t/mm²タイプの通常の繊維を用い、オルトホウ酸を混入しない以外は実施例1と全く同様の方法で試作して得られた電極基材は厚み、炭素量、空孔量、空気透過係数等特性は実施例1とほぼ同様の水準であった。曲げ強度120kg/cm²、比抵抗0.13Ωcm、重量半減温度は750℃であり。実施例1と比較して低い性能であった。

【0028】(実施例2、比較例2) 炭素繊維として弾性率24t/mm²の通常の繊維からなる繊維長12mmのチョップド繊維を用いて公知の方法で抄紙し坪量30g/m²の炭素繊維ペーパーを製造した。フェノール樹脂(フェノライト5900、大日本インキKK製)20wt%メタノール溶液中にトリメチルボレート2.5wt%を混入して樹脂含浸液1を調整した。比較のため上記含浸液より酸化亜硫酸を除いたものを樹脂含浸液2を

調整した。炭素繊維ペーパーをそれぞれの樹脂含浸液1. 2. に含浸させ付着量1000%として温度60℃の乾燥機で脱溶剤してプリプレグ1. 2を作成した。上記プリプレグを50cm×50cmに裁断し積層枚数5枚としてプレス圧力5kg/cm²、温度180℃で、それぞれ加熱硬化させた。さらに窒素雰囲気中で温度2400℃で焼成して電極基材を製造した。それぞれの電極

基材の性能を表1に示す。同表から分かるように、ホウ素の含有しない比較例の電極基材に比較して、本発明のホウ素を含有する電極基材は、重量半減温度で示される耐熱酸化性及び厚さ方向の比抵抗値が小さく、電気伝導性に優れるものであった。

【0029】

【表1】

	ホウ素 含有量%	空気透過係数 cc. mm/Hr. cm ² mmHg	曲げ強度 kg/cm ²	厚さ方向比抵抗 Ω cm	重量半減温度 ℃
実施例 2	4.5	700	400	0.2	950
比較例 2	0	750	380	0.4	700

【0030】（実施例3～6、比較例3）原料としてアクリロニトリル98%と他の共重合成分2%からなる、アクリロニトリル繊維を空気雰囲気中、温度240～280℃で熱処理し、密度1.40g/cm³の耐炎繊維を得た。この繊維を公知の方法で撚縮処理し、切断しステープルファイバーとした。公知の方法でカーデングしてウェブを作った。次に該ウェブを数枚重ねて、ニードルパンチングし、厚さ10mmの坪量1000g/m²のフェルトを作成した。このフェルトをトリメチルボレ

ートメタノール溶液の濃度を種々変更させて浸漬し、脱溶剤した後、窒素ガス雰囲気中で600℃迄20℃/分の速度で昇温させた。次いで2400℃迄10℃/分で昇温させ2400℃で10分間保持した。その後降温させ50℃以下になってから試料をとりだした。得られたフェルト状電極の性能を表2に示した。本実施例の電極基材はナトリウム硫黄電池に用いて高性能を発揮する。

【0031】

【表2】

	ホウ素 含有量%	厚み mm	坪量 g/m ²	高密度 g/cm ³	厚さ方向比抵抗 Ω cm	重量半減温度 ℃
比較例 3	0.009	9.1	895	0.098	0.48	750
本発明 3	0.03	;	890	0.098	0.11	830
本発明 4	0.5	;	900	0.099	0.07	840
本発明 5	1.4	;	910	0.100	0.06	910
本発明 6	4.6	9.2	914	0.100	0.04	950

（注）フェルトの厚さ方向の比抵抗値はフェルトの厚みを元の厚みの1/2に圧縮したときの数値である。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、ホウ素を含有させることにより厚さ方向の比抵抗値が小さく、酸素雰囲気、高

40 温時の重量減少が小さいという、電気伝導性及びに耐熱酸化性に優れた電極基材を提供できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

4/86

B

10/39

Z